

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-335228

(43)Date of publication of application : 22.12.1995

(51)Int.Cl.

H01M 6/16

H01M 2/16

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 06-143827

(71)Applicant : A T BATTERY:KK

ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1994

(72)Inventor : YAMASHITA MASATAKA

MURAOKA SHIGEMITSU

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the flow of liquid and breakage of a separator even if the temperature inside a battery rises and improve the heat resistance and reliability by using an aramide composite film, which has ion conductivity and specified air permeability, as a separator.

CONSTITUTION: An aramide composite film, which has ion conductivity and gas permeability of 1000sec/100cc or over (JIS-P-8117, Gurley air permeability), is used as a separator. In this case, the aramide composite film does not have voids, there is no fear of lithium dendrite short. Moreover, since it dissolves in sulfuric acid and does not dissolve in an organic solvent, it is excellent in mechanical properties such as chemical stability, tensile strength, elongation, etc., and besides it has excellent heat resistance at 200°C or higher. Moreover, since it contains lithium ions and ion conductivity, it can be used as the useful separator of a battery.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.01.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-01786

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 05.02.2003

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	6/16	C		
	2/16	P		
	4/02	B		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数2 F D （全 6 頁）

(21)出願番号	特願平6－143827	(71)出願人	593052763 株式会社エイ・ティーバッテリー 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成6年(1994)6月2日	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
		(72)発明者	山下 正隆 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会 社エイ・ティーバッテリー内
		(72)発明者	村岡 重光 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成 工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 田辺 敏郎

(54)【発明の名称】 電 池

(57)【要約】

【目的】 電池内部の温度が上昇してもセパレータが流動、破断する恐れのない耐熱性に優れた高信頼性を有する電池を提供する。

【構成】  $Li_xM_yN_zO_2$ （Mは1種又は2種以上の遷移金属、Nは1種又は2種以上の非遷移金属、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ ）を活物質とする正極と、金属リチウム、金属酸化物、グラファイトやコークス等の特定の炭素のいずれかを活物質とする負極と、リチウムイオンを含有しかつイオン導電性を有するとともに1000秒/100cc以上の透気度（JIS P 8117、ガーレ透気度法）を有するアラミド複合フィルムからなるセパレータと、非水系電解液とから電池を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セパレータとしてイオン導電性を有しかつ1000秒/100cc以上の透気度(JIS P 8117、ガーレ透気度法)を有するアラミド複合フィルムを用いたことを特徴とする電池。

【請求項2】  $Li_xM_yN_zO_2$  (Mは1種又は2種以上の遷移金属、Nは1種又は2種以上の非遷移金属、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ )を活物質とする正極と、金属リチウム、金属酸化物、グラファイトやコークス等の特定の炭素のいずれかを活物質とする負極と、リチウムイオンを含有しかつイオン導電性を有するとともに1000秒/100cc以上の透気度(JIS P 8117、ガーレ透気度法)を有するアラミド複合フィルムからなるセパレータと、非水系電解液とからなることを特徴とする電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性に優れ高信頼性を有する電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム電池やリチウムイオン二次電池などの非水系の電解液を用いる電池は、水溶液系電池と比較して高電圧、高エネルギー密度が得られ、自己放電が少ないなどの優れた特性を有することから、今後大いに期待されている。そして、この電池に関し特開昭60-23954号公報等に、正極と負極間に介在させるセパレータとしてポリエチレンやポリプロピレン等の合成樹脂微多孔膜等を用いることが開示されている。このセパレータは、電池の外部で電池の正極と負極とが短絡して電池の温度が上昇したり、外部から加熱される等の異常時に、樹脂が軟化、溶融しセパレータの孔を閉塞することで電極間のイオン電流を遮断し電池の温度上昇を防止する機能を備えている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述したセパレータにあっては、例えば電池の外部で電池の正極と負極とが短絡し電池内部に蓄えられたエネルギーが熱に変換されて電池の温度が上昇する場合には充分対処し得るものの、外部から加熱され続けた場合には、セパレータの樹脂が軟化、溶融して微細孔を閉塞しても電池内部の温度上昇が続き、更に高温になるとセパレータが流動、破断し、インピーダンスが低下する事態が生じていた。そして、インピーダンスが低下することで、正極・負極間が短絡して更なる温度上昇を招き、ついには電池が爆発するという最悪の事態を招来する恐れがあった。

【0004】そこで、本発明にあっては、電池内部の温度が上昇してもセパレータが流動、破断する恐れのない耐熱性に優れた高信頼性を有する電池を実現することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上述した目的を達成すべく、本発明の電池は、セパレータとしてイオン導電性を有しかつ1000秒/100cc以上の透気度(JIS P 8117、ガーレ透気度法)を有するアラミド複合フィルムを用いたこと、又は $Li_xM_yN_zO_2$  (Mは1種又は2種以上の遷移金属、Nは1種又は2種以上の非遷移金属、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ )を活物質とする正極と、金属リチウム、金属酸化物、グラファイトやコークス等の特定の炭素のいずれかを活物質とする負極と、リチウムイオンを含有しかつイオン導電性を有するとともに1000秒/100cc以上の透気度(JIS P 8117、ガーレ透気度法)を有するアラミド複合フィルムからなるセパレータと、非水系電解液とからなることを特徴とするものである。

【0006】本発明で正極活物質として用いる一般式 $Li_xM_yN_zO_2$ で示されるリチウム複合酸化物にあっては、MはCo, Ni, Fe, Mn, V, Mo等の遷移金属の1種又は2種以上を表し、NはAl, In, Sn等の非遷移金属の1種又は2種以上を表している。その具体的な例としては、リチウムコバルト酸化物として、例えば $Li_xCo_yM_zO_2$  (MはAl, In, Sn, Mn, Fe, Ti, Zr, Ceの中から選ばれた1種又は2種以上の金属、 $x, y, z$ は各々 $0 < x \leq 1.1$ 、 $0.5 < y \leq 1$ 、 $z \leq 0.15$ )、 $Li_xCoO_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $Li_xCo_yNi_zO_2$  ( $0 < x \leq 1$ 、 $y + z = 1$ )、リチウムニッケル酸化物として、例えば $Li_xNi_yM_zO_2$  (MはMn, Ti, Feの中から選ばれた1種又は2種以上の金属、 $x, z$ は各々 $0 < x \leq 1$ 、 $0.1 < z \leq 0.3$ )、リチウムマンガン酸化物として、例えば $LiMnO_3$ 、 $Li_xMnO_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $Li_xMn_2O_4$  ( $0 < x < 2$ )、 $LiCo_xMn_{2-x}O_4$  ( $0 < x \leq 0.5$ )、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$  (MはNi, Co, Ti, Feの中から選ばれた1種又は2種以上の金属、 $x, y$ は各々 $0.5 \leq x \leq 2$ 、 $0.1 < y \leq 0.2$ )等が挙げられる。

【0007】本発明で用いられる負極としては、金属リチウム、リチウム合金、充電すると $Li_xP_yQ_zO_2$ となる $P_xQ_yO_2$ で示される金属酸化物、グラファイトやコークス等の特定の炭素等が挙げられる。

【0008】本発明で用いられる非水系電解液の電解質としては、例えば $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiI$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaBF_4$ 、 $NaI$ 、 $(n-Bu)_4N+ClO_4^-$ 、 $(n-Bu)_4N+BF_4^-$ 、 $KPF_6$ 等が挙げられる。また、非水系電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステ

ル系化合物、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらの中でも特にエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。更に好ましくは、環状カーボネート類である。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ペンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル及びこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0009】主鎖に芳香族環をもつポリアミドである芳香族ポリアミドは、引張強度、伸度、引張弾性率等の優れた機械的特性と、融点、ガラス転移点のない優れた耐熱性と、有機溶媒、酸、アルカリに対する優れた耐薬品性を有している。本発明でセパレータとして用いられるアラミド複合フィルムは、この芳香族ポリアミドに電解質を含有させることで、イオン導電性を発揮するフィルムである。

【0010】そして、このアラミド複合フィルムの製造方法を代表的な芳香族ポリアミドであるポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTAと略記す)を例にとって以下に説明する。PPTAをポリマー濃度が12%になるように99.8%濃硫酸に溶解する。このPPTA液晶溶液を特公昭57-17886号に開示された方法により等方化した後、0℃の40%硫酸中にて凝固(水:75%、アラミドポリマー25%)させ、中和、水洗し水膨潤した透明なPPTAフィルムが得られる。次に、この水膨潤した透明なフィルムを、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 等の電解質を溶解したポリエチレングリコール、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アセトニトリル、ポリプロピレングリコール、ジメトキシエタン等の極性有機溶媒に3分間浸し、これにより水膨潤した透明なフィルム中の水が $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 等の電解質と溶媒に置換され、これを乾燥することで本発明のアラミド複合フィルムが得られる。このアラミド複合フィルム中の電解質と溶媒は、30~80重量%であり、30重量%以下の場合には電解質の分散量が少なく、十分なイオン導電性が得られず、また80重量%以上の場合には芳香族ポリアミドの機械的強度が実用に耐えられなくなる。

【0011】また、本発明のセパレータの他の製造方法としては、前述した水膨潤した透明なPPTAフィルムを、ポリエチレングリコール、ジメチルスルホキシド、

$\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アセトニトリル、ポリプロピレングリコール、ジメトキシエタン等の極性有機溶媒に浸し、これにより水膨潤した透明なフィルム中の水が極性有機溶媒に置換され、これを電池製造時に高濃度の $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{N}+\text{ClO}_4$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{N}+\text{BF}_4$ 、 $\text{KPF}_6$ 等の電解質を溶解した電解液とともに組み立てることにより、セパレータ中の極性溶媒に電解液中の電解質が取り込まれ、前述した製造方法によるセパレータと同様にアラミド複合フィルム中に電解質と溶媒を含有することとなる。

【0012】このアラミド複合フィルムは、面積645 $\text{mm}^2$ を空気100 $\text{ml}$ が通過する時間を測定することで紙等の透気度を測定する試験方法を規定したJIS P8117(ガーレ透気度法)にて測定すると1000秒/100 $\text{cc}$ 以上あり、好ましくは5000秒/100 $\text{cc}$ 以上である。従来の微細な空隙のある紙、スポンジ等に似た構造を有するセパレータの透気度が500秒/ $\text{cc}$ 以下であることを考慮すると、ほとんど通気性がないといえる。したがって、芳香族ポリアミドの優れた機械的強度等を損なうことなく、結晶生成物を成長させる空隙を有することなくイオン導電性を発揮することができる。また、このアラミド複合フィルムは、250℃を越えてもセパレータとして使用に耐え得る十分な機械的強度を有している。

【0013】

【作用】このアラミド複合フィルムは、空隙が存在しないことからリチウムデンドライトショートのおそれがないことに加え、硫酸にしか溶けず有機溶媒に溶けないという化学的安定性、引張強度や伸度等の機械的特性、200℃を越える優れた耐熱性を有するとともに、リチウムイオンを含有しかつイオン導電性を有することから、電池の有用なセパレータとして用いることが可能となる。

【0014】

【実施例】以下に実施例を示すが、これらの実施例は本発明を説明するものであり、これに限定されるものではない。

(実施例1) 本発明の電池は、 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質、グラファイトとアセチレンブラックを導電剤、フッ素ゴムを結着剤として混合したペーストをアルミニウム箔に塗布し乾燥させた10 $\text{mm} \times 15\text{mm}$ のシートを正極2とし、ニードルコークス粉末を負極活物質、フッ素ゴムを結着剤として混合したペーストを銅箔に塗布し乾燥させた10 $\text{mm} \times 15\text{mm}$ のシートを負極3とし、ポリパラフェニレンテレフタルアミドを硫酸にて溶解した液晶溶液を等方化後、凝固液中で凝固して得た水膨潤したPPTAフィルムを、電解質として1%の $\text{LiCl}$ を溶解したポリエチレングリコール(以下PEGと称す)



5

に3分間浸し、フィルム中の水をLiClとPEGに置換し、乾燥して得た厚さ30 $\mu$ mのアラミド複合フィルムをセパレータ4とし、LiBF<sub>4</sub>の電解質と、炭酸プロピレン50%、 $\gamma$ -ブチロラクトン50%の溶媒とからなるモル濃度1.0Mの電解液5とし、これらを電池容器6に収容し図1に示す電池1を製造した。7はセパレータ4を正極2と負極3とで挟持するようにして押えつけるガラス板、8は外部電極端子である。このセパレータ4について、JIS P 8117に基づくガーレ透気度法により透気度を測定したところ、測定限界を越え、またASTM (American Society for Testing and Materials) D1434に基づき、22℃での窒素ガスを用いた透気率を測定したところ、4600 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・24 h・atm (ガーレ透気度法における測定限界を越えている) が得られ、ほとんど通気性がないといえる。

【0015】充電されて外部電極端子間電圧が4.0Vとなったこの電池1に対し、-20℃から200℃まで2℃/分の昇温速度で温度を上昇させつつ、外部電極端子間におけるセパレータの30kHzでのインピーダンスを測定したところ、図2に示す温度特性が得られた。また、20℃における30kHzと0.01Hzでのインピーダンスを表1に示した。尚、200℃において、外部電極端子間電圧は3.8Vと若干低下しただけで、電池として機能していた。

【0016】(実施例2) 実施例1の水膨潤したPPTAフィルムを、電解質として2%のLiClを溶解したPEGに3分間浸し、フィルム中の水をLiClとPEGに置換し、乾燥して得た厚さ30 $\mu$ mのアラミド複合フィルムをセパレータとした。このセパレータを用いセパレータ以外を実施例1と同一の構成とした電池を実施例1と同様に充電し、20℃におけるセパレータの30kHzと0.01Hzでのインピーダンスを測定し、表1に示す結果を得た。

【0017】(実施例3) 実施例1の水膨潤したPPTAフィルムを、電解質として1%のLiClを溶解したPEGに3分間浸し、フィルム中の水をLiClとPE

6

Gに置換し、乾燥して得た厚さ60 $\mu$ mのアラミド複合フィルムをセパレータとした。このセパレータを用いセパレータ以外を実施例1と同一の構成とした電池を実施例1と同様に充電し、20℃におけるセパレータの30kHzと0.01Hzでのインピーダンスを測定し、表1に示す結果を得た。

【0018】(実施例4) 実施例1の水膨潤したPPTAフィルムを、電解質として2.5%のLiNO<sub>3</sub>を溶解したPEGに3分間浸し、フィルム中の水をLiNO<sub>3</sub>とPEGに置換し、乾燥して得た厚さ30 $\mu$ mのアラミド複合フィルムをセパレータとした。このセパレータを用いセパレータ以外を実施例1と同一の構成とした電池を実施例1と同様に充電し、20℃におけるセパレータの30kHzと0.01Hzでのインピーダンスを測定し、表1に示す結果を得た。

【0019】(実施例5) 実施例1の水膨潤したPPTAフィルムを、電解質として5%のLiNO<sub>3</sub>を溶解したPEGに3分間浸し、フィルム中の水をLiNO<sub>3</sub>とPEGに置換し、乾燥して得た厚さ30 $\mu$ mのアラミド複合フィルムをセパレータとした。このセパレータを用いセパレータ以外を実施例1と同一の構成とした電池を実施例1と同様に充電し、20℃におけるセパレータの30kHzと0.01Hzでのインピーダンスを測定し、表1に示す結果を得た。

【0020】(比較例) セパレータとして厚さ30 $\mu$ mのポリエチレン微多孔膜を用い、セパレータ以外は実施例1と同一の構成とした電池を充電し-20℃から200℃まで2℃/分の昇温速度で温度を上昇させつつ、外部電極端子間における30kHzでのインピーダンスを測定したところ、図2に示す温度特性が得られた。また、20℃におけるセパレータの30kHzと0.01Hzでのインピーダンスを表1に示した。200℃では外部電極端子間電圧は0Vとなり、電池の機能が失われていた。

【0021】

【表1】

	30kHzインピーダンス	0.01Hzインピーダンス
実施例1	5.0	29.6
実施例2	4.9	33.1
実施例3	12.1	83.5
実施例4	6.6	54.5
実施例5	8.1	74.9
比較例	4.2	22.5

【0022】図2に示す比較例にあっては、130℃以上でポリエチレン微多孔膜が軟化、溶融して微細孔を閉塞しインピーダンスが増大するが、更に温度上昇して160℃以上になるとセパレータが流動、破断することで、インピーダンスが低下する。この結果、セパレータがその機能を果たさず正極・負極間が短絡して電池としての機能を失うこととなった。これに対し、実施例1から実施例5にあっては、何れも200℃まで温度上昇しても、外部電極端子間電圧が若干低下しただけであり、セパレータが正常に機能していることがわかった。

【0023】尚、上述した実施例にあっては、非水系電解液の電池について説明したが、これに限定されることなく、水系電解液の電池についても本発明に用いられるセパレータを使用してもよいものである。通常、水系電解液の電池にあっては、非水系電解液の電池ほどのセパレータの耐熱性は必要ないものの、機械的強度に優れ薄くすることができる優れたセパレータとしての利用価値は変わらないものである。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、電池のセパレータとしてイオン導電性を有するとともに1000秒/100cc以上の透気度(JIS P 8117、ガーレ透気度法)を有するアラミド複合フィルムを用いたことから、空隙が存在せずにリチウムデンドライトショート恐れ

がないことに加え、有機溶媒に溶けないという化学的安定性、引張強度や伸度等の機械的特性、すなわち所望する機械的特性に対しセパレータを薄くすることができること、そして何よりも優れた耐熱性を有するセパレータを用いた優れた電池を提供することが可能となるものである。

【0025】したがって、本発明の電池は、電気自動車用の二次電池等のように大容量と、大容量であるがゆえの高信頼性が要求される二次電池として用いるのに極めて好適である。

【図面の簡単な説明】

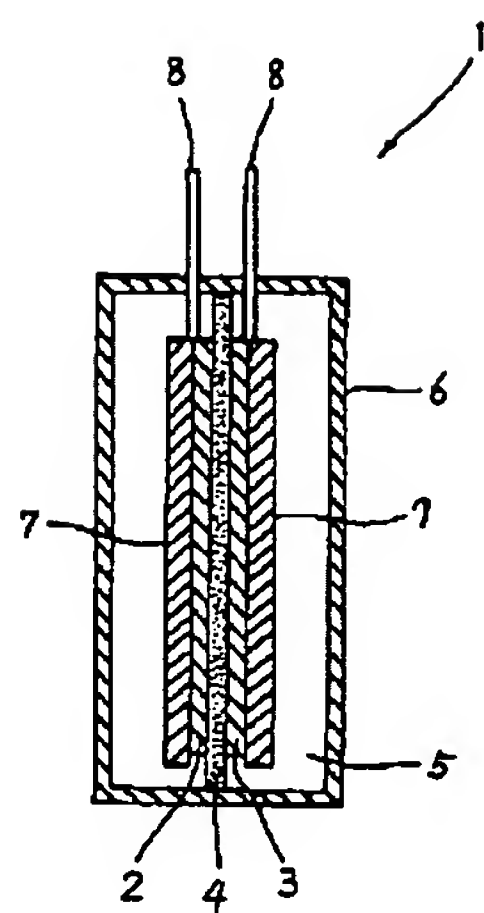
【図1】本発明の電池を示す説明図である。

【図2】本発明の電池におけるセパレータのインピーダンス-温度特性を示すグラフ図である。

【符号の説明】

- 1 電池
- 2 正極
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 電解液
- 6 電池容器
- 7 ガラス板
- 8 外部電極端子

【図1】



【図2】

